

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 047 787

F 21094 IV b/12 q

ANMELDETAG: 24. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG

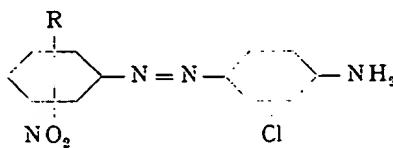
DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 31. DEZEMBER 1958

1

Gegenstand des Patentes 1 008 310 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen, welches darin besteht, daß man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel

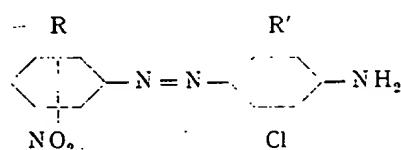


5

worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht und R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen 15 Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Nach diesem Verfahren erhält man Diazoniumverbindungen, die infolge ihrer guten Löslichkeit und Haltbarkeit mit Vorteil zur Herstellung von unlöslichen Azo- 20 farbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Bei der Weiterverfolgung dieses Erfindungsgedankens wurde nun gefunden, daß man zu Diazoniumverbindungen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel 25



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht, R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und R' eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Die neuen Diazoniumverbindungen können in bekannten Formen, beispielsweise als Diazoniumsulfate, Diazoniumchlorid-Chlorzinkdoppelsalze oder Diazoniumborfluoride abgeschieden werden. Sie sind in Wasser gut löslich und besitzen eine sehr gute Haltbarkeit. Der besondere technische Wert und die Beständigkeit der Verbindungen ist nicht von der Art ihrer Abscheidung abhängig, sondern durch die besondere Wirkung des Chloratoms bedingt, die auch durch den Eintritt einer Alkyl- oder Alkoxygruppe erhalten bleibt.

Die neuen Verbindungen können, mit den gebräuchlichen Einstellmitteln vermischt, zu haltbaren Färbesalzen verarbeitet werden, die zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen

Zusatz zum Patent 1 008 310

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Herbert Kracker, Offenbach/M.,
und Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,
sind als Erfinder genannt worden

2

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienenden, in der Literatur noch nicht beschriebenen p-Aminoazoverbindungen können nach bekannten Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Kuppeln von diaziertem m- oder p-Nitranilin oder dessen durch einen Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe substituierten Derivaten mit durch eine Alkyl- oder Alkoxygruppe substituierten Chloranilinen, die in p-Stellung zur Aminogruppe keinen Substituenten enthalten, oder deren N-Methansulfonsäuren, N-Sulfonsäuren oder N-Arylsulfonylverbindungen und anschließende Abspaltung der 35 Methansulfonsäure-, Sulfonsäure- oder Arylsulfongruppe.

Beispiel 1

29,1 Gewichtsteile 4-Amino-2-methyl-5-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 165 bis 167°C), erhältlich durch Kuppeln von diaziertem p-Nitranilin mit 4-Chlor-3-tolidin-N-methansulfonsäure und anschließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden in der üblichen Weise in salzsaurer Lösung mit 7 Gewichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in Wasser, bei Raumtemperatur diazotiert. Das zum Teil ausgefallene Diazoniumchlorid wird nach Beendigung der Diazotierung durch Verdünnen der Lösung auf etwa 4000 Volumenteile und Erwärmen auf 40°C in Lösung gebracht. Aus der so erhaltenen Lösung wird dann, gegebenenfalls nach Klärung durch Filtration, das Diazoniumsulfat der Aminoazoverbindung durch Zugabe von 17 Gewichtsteilen 60%iger Schwefelsäure und 340 Gewichtsteilen Natriumbisulfat in Form rötlicher, nadel-

förmiger Kristalle abgeschieden. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist in Wasser gut löslich und weist bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit auf.

Beispiel 2

34,1 Gewichtsteile 4-Amino-2,2'-dichlor-4'-nitro-5-methoxy-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 226°C), erhältlich 10 durch Kuppeln von diaziertem 2-Chlor-4-nitranilin mit 4-Chlor-2-anisidin-N-methansulfonsäure und anschließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, diaziert. Aus der erhaltenen Lösung des Diazoniumchlorids wird 15 durch Zugabe von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid, gelöst in wenig Wasser, sowie 10% Kochsalz, bezogen auf das Volumen der Lösung, das Diazoniumchlorid-Chlorzink-doppelsalz zur Abscheidung gebracht. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur 20 getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt ein rötilches, in Wasser gut lösliches Pulver dar, das bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

In derselben Weise lassen sich die nachstehenden Aminoazoverbindungen in guter Ausbeute in ihre Diazoniumverbindungen überführen und in fester Form abscheiden, die ebenfalls eine gute Haltbarkeit besitzen:

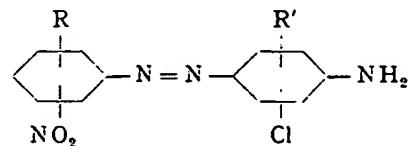
4-Amino-2-methyl-5-chlor-3'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 173°C),
4-Amino-2-methyl-5-chlor-4'-nitro-2'-methoxy-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 200°C),

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind eine Färbetafel und Erläuterung ausgelegt worden.

- *4
- 4-Amino-2-methyl-5-chlor-4'-nitro-2'-methyl-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 215°C),
 - 4-Amino-3-methoxy-6-chlor-4'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 179 bis 180°C)
 - 4-Amino-3-methoxy-6-chlor-3'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 180 bis 181°C).

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen gemäß Patent 1 008 310, dadurch gekennzeichnet, daß man hier p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht, R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und R' eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, in an sich bekannter Weise diaziert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 633 461.